

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2002-529552

(P2002-529552A)

(43) 公表日 平成14年9月10日 (2002.9.10)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 F 8/00		C 0 8 F 8/00	2 H 0 2 5
		8/14	4 F 0 7 0
G 0 3 F 7/004	5 0 1	G 0 3 F 7/004	5 0 1 4 J 1 0 0
7/039	6 0 1	7/039	6 0 1
H 0 1 L 21/027		C 0 8 J 3/24	C E R Z
審査請求 有 予備審査請求 有 (全 38 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-581068(P2000-581068)
 (86) (22) 出願日 平成11年9月22日(1999.9.22)
 (85) 翻訳文提出日 平成13年5月2日(2001.5.2)
 (86) 国際出願番号 PCT/US99/21987
 (87) 国際公開番号 WO00/27891
 (87) 国際公開日 平成12年5月18日(2000.5.18)
 (31) 優先権主張番号 09/186, 916
 (32) 優先日 平成10年11月6日(1998.11.6)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (81) 指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, I T, LU, MC, NL, PT, SE), JP, KR

(71) 出願人 アーチ・スペシャルティ・ケミカルズ・インコーポレイテッド
 OLIN MICROELECTRONIC CHEMICALS, INC.
 アメリカ合衆国コネティカット州06856-4500. ノーウォーク. ビー・オー・ボックス4500. メリットセヴン501
 (72) 発明者 ナーゲシュワール・ラーウ・バントウ
 アメリカ合衆国ロードアイランド州02806. バーリントン. ハイゼルトンロード11
 (74) 代理人 弁理士 高木 千嘉 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 部分的に架橋されたポリマーの製造およびパターン形成でのその使用

(57) 【要約】

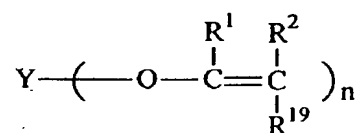
本発明はそれによって、有機溶媒に可溶な、部分的に架橋された酸に不安定なポリマーを生成する方法に関し、この方法は、1つまたはそれ以上のモノマー単位を有するポリマーであってモノマー単位の少なくとも1つが1つまたはそれ以上の懸垂COOH基またはヒドロキシル基を含むものを用意し、そしてこのポリマーを酸触媒の存在下でポリビニルエーテルと反応させて少なくとも2つのポリマー鎖の間に結合を形成する工程からなる。得られるポリマーはフォトレジスト処方物中の成分として使用し得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 1つまたはそれ以上のモノマー単位を有する反応体ポリマーであってモノマー単位の少なくとも1つが1つまたはそれ以上の懸垂COOH基またはヒドロキシル基を含むものを用意し、そしてこのポリマーを酸触媒の存在下でポリビニルエーテルと反応させて少なくとも2つのポリマー鎖の間に結合を形成する工程からなる有機溶媒に可溶な部分的に架橋されたポリマーを製造する方法。

【請求項2】 ポリビニルエーテルが、式

【化1】



(式中、Yは多価の基であり、 R^1 、 R^2 および R^{19} はそれぞれ、水素、線状または分枝鎖状の $C_1 \sim C_{18}$ のアルキルまたはハロアルキル、 $C_3 \sim C_{18}$ のシクロアルキル、 $C_6 \sim C_{14}$ の芳香族、 $C_6 \sim C_{30}$ のアルカリールまたは $C_6 \sim C_{30}$ のアルアルキルから独立して選択され、 n は1またはそれ以上の整数である)を有する請求項1に記載の方法。

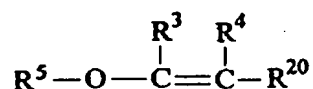
【請求項3】 Yが線状または分枝鎖状の $C_1 \sim C_{18}$ のアルキル、ハロアルキルまたはアルコキシ、 $C_6 \sim C_{10}$ のシクロアルキル、 $C_6 \sim C_{14}$ の芳香族、 $C_6 \sim C_{30}$ のアルカリールまたは $C_6 \sim C_{30}$ のアルアルキルである請求項2に記載の方法。

【請求項4】 反応体ポリマーがフェノールをベースとするポリマー、ヒドロキシシクロアルキルをベースとするポリマーまたはこれらの混合物である請求項3に記載の方法。

【請求項5】 反応体ポリマーがヒドロキシスチレンをベースとするポリマーである請求項4に記載の方法。

【請求項6】 式

【化2】

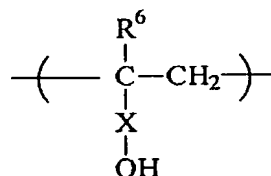


(式中、 R^3 、 R^4 および R^{20} はそれぞれ、水素、線状または分枝鎖状の $C_1 \sim C_{18}$ のアルキルまたはハロアルキル、 $C_3 \sim C_{18}$ のシクロアルキル、 $C_6 \sim C_{14}$ の芳香族、 $C_6 \sim C_{30}$ のアルカリールまたは $C_6 \sim C_{30}$ のアルアルキルから独立して選択され、 R^5 は、線状または分枝鎖状の $C_1 \sim C_{18}$ のアルキルまたはハロアルキル、 $C_3 \sim C_{18}$ のシクロアルキル、 $C_6 \sim C_{14}$ の芳香族、 $C_6 \sim C_{30}$ のアルカリール、 $C_6 \sim C_{30}$ のアルアルキルまたは線状、分枝鎖状、環状の芳香族基またはオレフィン基である)

を有するモノビニルエーテルを反応体ポリマーと反応させて、このポリマーのヒドロキシル基を酸に不安定な保護基と部分的に置き換えることをさらに含む請求項4に記載の方法。

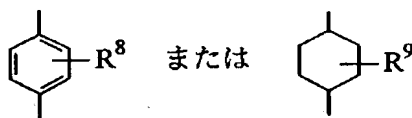
【請求項7】 反応体ポリマーが、式

【化3】



(式中、Xは

【化4】

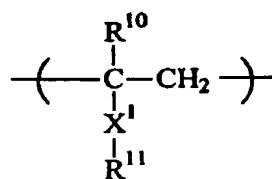


あるいはこれらの混合基と定義され、 R^6 、 R^8 および R^9 はそれぞれ独立して、水素、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、ハロゲン、ニトロ、シアノ、またはこれらの組み合わせである)

の少なくとも1つのモノマー単位を有する請求項6に記載の方法。

【請求項8】 反応体ポリマーが、式

【化5】



(式中、 R^{10} は水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ のアルキル、ハロゲン、ニトロ、シアノまたはこれらの組み合わせであり、 R^{11} は水素、線状または分枝鎖状の $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ のアルキルまたはハロアルキル、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{18}$ のシクロアルキル、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{14}$ の芳香族、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{30}$ のアルカニールまたは $\text{C}_6 \sim \text{C}_{30}$ のアルアルキルであり、 X^1 は

【化6】

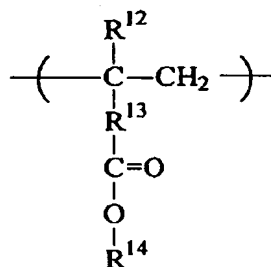


そして R^{17} および R^{18} はそれぞれ独立して水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ のアルキル、ハロゲン、ニトロ、シアノまたはこれらの組み合わせである)

の少なくとも1つのモノマー単位を有することをさらに含む請求項7に記載の方法。

【請求項9】 反応体ポリマーが、式

【化7】



(式中、 R^{12} は水素、メチルまたはエチル基、あるいは式 $\text{---CH}_2\text{---COOR}^7$ を有する基であり、 R^7 はアルキル基または芳香族基に結合した1級、2級または3級炭素であり、 R^{13} は結合またはメチレンであり、 R^{14} はアルキル基または芳香族基に結合した1級、2級または3級炭素である)

のモノマー単位を有することをさらに含む請求項7に記載の方法。

【請求項10】 反応体ポリマーを有機または無機の塩基の存在下で少なくとも1つのジ-*t*-ブチルジカーボネートおよび*t*-ブチルハロアセートと反応させて、*t*-ブトキシカルボニル基および／または*t*-ブトキシカルボニルメチル基を生成する請求項7に記載の方法。

【請求項11】 ポリビニルエーテルがシクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、エチレングリコールジビニルエーテル、ブタンジオールジビニルエーテル、ヘキサンジメタノールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、テトラエチレングリコールジビニルエーテル、トリメトイルプロパントリビニルエーテル、エリスリトールテトラビニルエーテル、ポリ-エチレンオキサイドジビニルエーテルおよびポリ-ブチレンオキサイドジビニルエーテルからなる群から選択される請求項7に記載の方法。

【請求項12】 酸触媒が、塩酸、硫酸、蔞酸、安息香酸、*p*-ニトロ安息香酸、マロン酸、パラートルエンスルホン酸、およびピリジニウム-パラートルエンスルホネートからなる群から選択される請求項1に記載の方法。

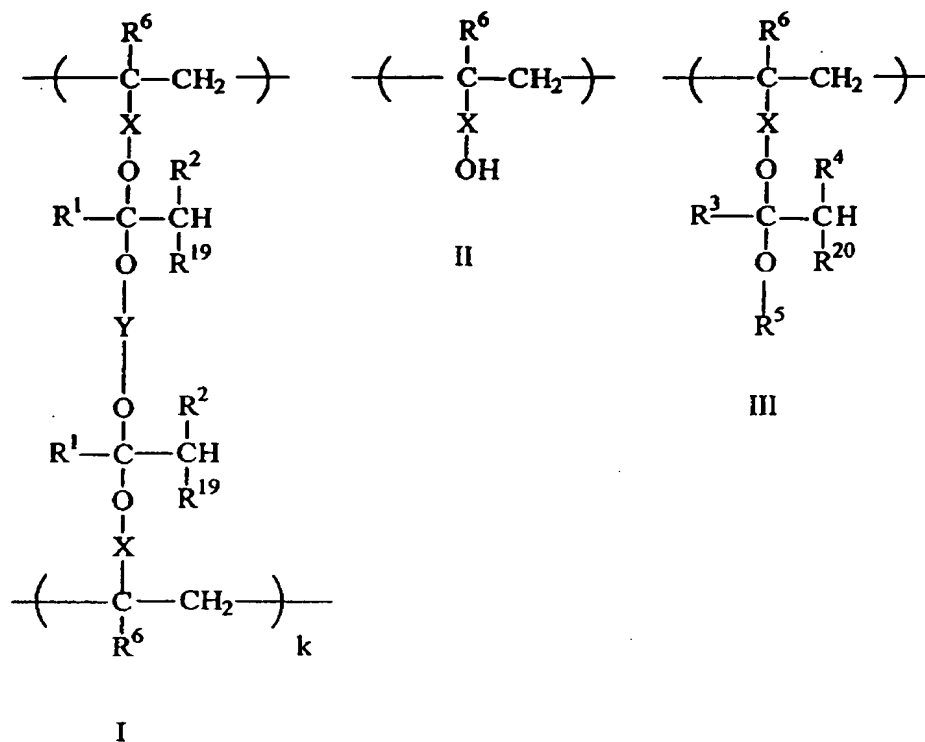
【請求項13】 R^5 が6個またはそれ以上炭素原子を含む請求項7に記載の方法。

【請求項14】 モノビニルエーテルが、エチルヘキシルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、*t*-ブチルビニルエーテルおよびドデシルビニルエーテルからなる群から選択される請求項7に記載の方法。

【請求項15】 ポリビニルエーテルがシクロヘキサンジメタノールジビニルエーテルであり、モノビニルエーテルがエチルヘキシルビニルエーテルである請求項14に記載の方法。

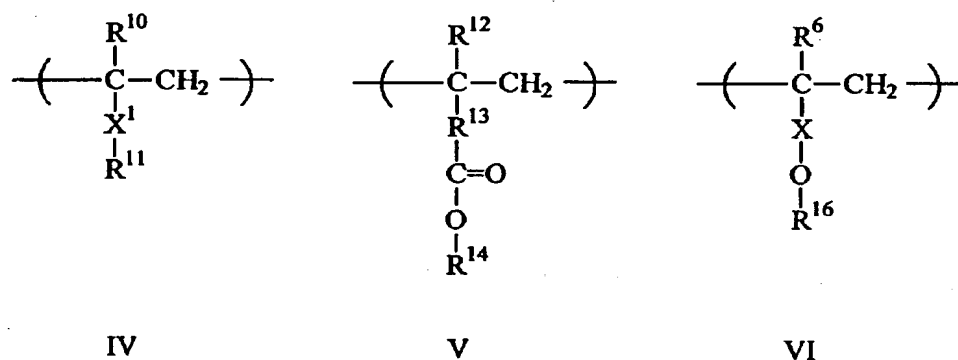
【請求項16】 以下の式

【化8】



のモノマー単位と、式

【化9】



(式中、X、X¹、Y、R¹からR²⁰は上記の請求項2、3および6から9に定義したものであり、kは1またはそれ以上の整数である)

から選択される少なくとも1つのモノマー単位とを含む有機溶媒に可溶な部分的に架橋されたポリマー。

【請求項17】 モノマー単位Iの量が約0.001～5モル%であり、モノマー単位IIの量が約40～90モル%であり、モノマー単位IIIの量が約10～50モル%であり、モノマー単位IVの量が約0～40モル%であり、モノマー単位Vの量が約0～40モル%であり、そしてモノマー単位VIの量が約0～20モル%である請求項16に記載のポリマー。

【請求項18】 モノマー単位Iの量が約0.1～1.5モル%であり、モノマー単位IIの量が約50～90モル%であり、モノマー単位IIIの量が約10～35モル%であり、モノマー単位IVの量が約0～25モル%であり、モノマー単位Vの量が約0～10モル%であり、そしてモノマー単位VIの量が約5～15モル%である請求項16に記載のポリマー。

【請求項19】 (a) 請求項1の反応によって生成される有機溶媒に可溶な部分的に架橋されたポリマー、

(b) フォトアシッド生成剤化合物、そして

(c) 成分(a)および(b)を溶解することができる溶媒を含む放射線感受性組成物。

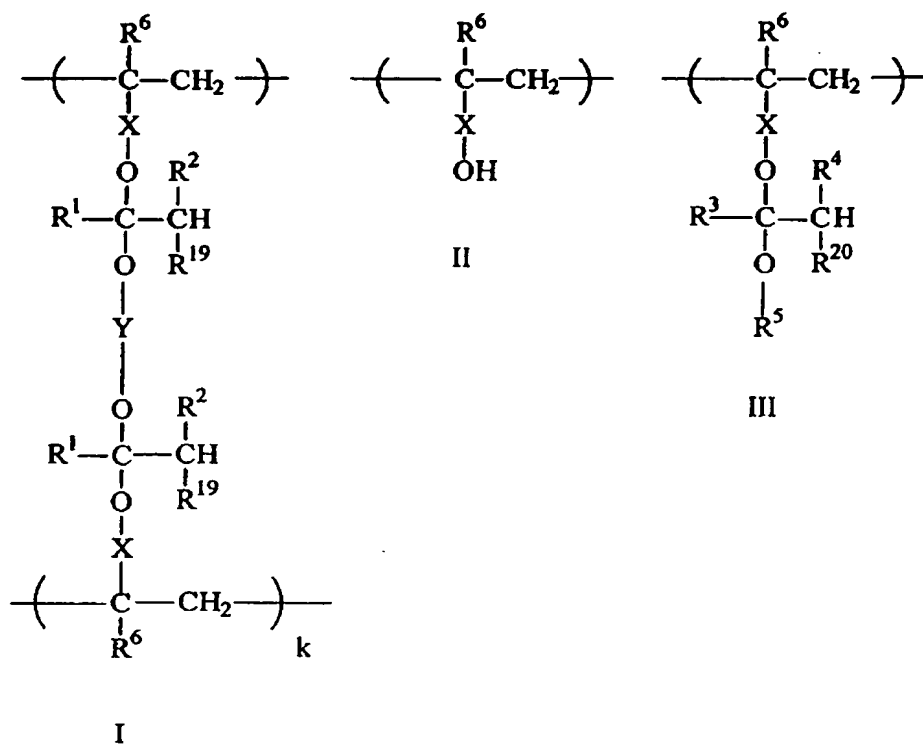
【請求項20】 (a) 請求項7の反応によって生成される有機溶媒に可溶な部分的に架橋されたポリマー、

(b) フォトアシッド生成剤化合物、そして

(c) 成分(a)および(b)を溶解することができる溶媒を含む放射線感受性組成物。

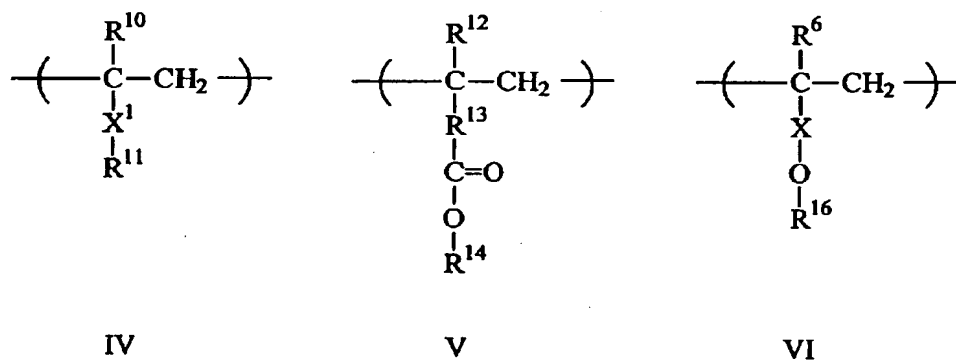
【請求項21】 (a) 式

【化10】



のモノマー単位と、式

【化11】



(式中、X、X¹、Y、R¹からR²⁰は上記の請求項2、3および6から9に定義したものであり、kは1またはそれ以上の整数である)

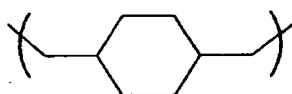
から選択される少なくとも1つのモノマー単位とを含む有機溶媒に可溶な部分的に架橋されたポリマー、

(b) フォトアシッド生成剤化合物、そして

(c) 成分 (a) および (b) を溶解することができる溶媒を含む放射線感受性組成物。

【請求項22】 R^1 から R^4 、 R^6 、 R^{15} 、 R^{19} および R^{20} が水素であり、 R^5 がエチルヘキシルであり、 R^{16} が *t*-boc であり、X がフェニルであり、Y が

【化12】



であり、モノマー単位 IV および V のモル % が 0 % である請求項 21 に記載の組成物。

【請求項23】 フォトアシッド生成剤がオニウム塩である請求項 20 に記載の組成物。

【請求項24】 フォトアシッド生成剤の量が、有機溶媒に可溶な部分的に架橋されたポリマーの重量の約 1 ~ 10 % である請求項 20 に記載の組成物。

【請求項25】 塩基添加剤をさらに含む請求項 20 に記載の組成物。

【請求項26】 界面活性剤をさらに含む請求項 20 に記載の組成物。

【請求項27】 染料をさらに含む請求項 20 に記載の組成物。

【請求項28】 a) 請求項 19 の放射線感受性組成物で基板をコートし、
b) フォトレジスト組成物を化学放射線に像様に露光し、そして
c) フォトレジスト組成物を現像剤で現像してレジスト画像を形成することからなる基板上にレジスト画像を形成する方法。

【請求項29】 化学放射線が深 UV 放射線である請求項 28 に記載の方法。

【請求項30】 現像剤がテトラメチルアンモニウム水酸化物を含む請求項 28 に記載の方法。

【請求項31】 工程 (b) および (c) の間で、フォトレジストと基板とを約 50 ~ 150 °C に約 5 ~ 300 秒間加熱する工程をさらに包含する請求項 2

8に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の分野】

本発明は画像を形成するのに使用されるポリマーを生成するための方法に関する。より特定のには本発明は、ヒドロキシル基またはCOOH基、酸に不安定な保護基および酸に不安定なポリマー鎖結合基を含む部分的に架橋された酸に不安定なポリマーの製造に関する。

【0002】

【発明の背景】

リトグラフィーのための光線の波長は、現在および将来の電子デバイスにとって必要な特徴的寸法 (feature size) を作り出すために深紫外 (DUV) 範囲内へと短くなっている。電子工業では、DUV範囲に適合した新規なレジストが開発されている。このような種類のレジストの1つは化学的に増強されたレジストである。

【0003】

化学的に増幅されたレジスト処方物の主な成分はフォトアシッド生成剤化合物、ポリマー樹脂およびフォトアシッド生成剤と樹脂とを溶解することができる溶媒である。化学的に増幅された多くのポジレジストの場合、ポリマー樹脂はポリマー樹脂を水性現像剤中に不溶にする酸に不安定な基を含む。照射に際して、フォトアシッド生成剤化合物は酸に不安定な基を開裂させる酸を生成する。化学的に増幅されたレジストは、大きな興味を惹き、例えば、米国特許第5,069,997; 5,035,979; 5,670,299; 5,558,978; 5,468,589; および5,389,494号のように、これらの組成物を論じる特許は多数ある。

【0004】

化学的に増幅されたレジスト中で樹脂として使用し得る1群のポリマーは、アセタール官能性化またはケタール官能性化されたポリマーである。フェノール樹脂のアルカリ溶解性は、ヒドロキシル基をアセタールまたはケタール基に転化することにより著しく阻害される。典型的にアセタールフェノール樹脂またはケタ

ールフェノール樹脂は、フェノール樹脂を酸触媒の存在下でビニルエーテルと反応させることにより製造される。

【0005】

加えて、Imaiらの米国特許第5,670,259号(Imai)およびSchachtらの米国特許第5,714,559号(Schacht)のような特許は、2つのポリマー鎖の間に架橋された基を用いることを開示している。Imaiでは、架橋基は、基板を(i)フェノール基またはカルボキシル基を含むポリマーおよび(ii)ビニルエーテル基を2~4個有する化合物でコートすることにより生成される。基板は次いで加熱されてポリマー鎖の間に架橋を形成する。

【0006】

Schachtでは、酸に不安定な架橋はヒドロキシスチレンの反復単位とビニルシクロヘキサノールとを含むポリマーを酸触媒の存在下で反応させてアセタールまたはケタールの架橋を形成することにより形成される。

【0007】

酸に不安定なポリマーは、フォトアシッド生成剤化合物とともに処方されて化学的に増幅されたレジスト製品がつくられる。照射に際して、生成された酸が酸に不安定な保護基を開裂させる結果、水性の現像剤中に可溶なフォトレジストが生成され、これによって露光されない領域を溶解することなく露光された領域におけるポリマーの溶解性が増大する。

【0008】

Imaiの発明に関する問題は、架橋がベーキング条件に対して感受性が極めて高い程度であることである。ベーキング条件が厳密に制御されないならば、架橋の程度には再現性がない。これによってレジストの溶解および露光の特性が変化する結果、リトグラフィーのプロセスウインドー(process window)が小さくなる。

【0009】

Schachtの特許では、ポリ(ヒドロキシスチレン)、モノビニルエーテルおよび酸を使用することにより、異なる2つのポリマーの2つのフェノール単位の間の架橋が可能であることが示された。しかしながら、2つのポリ(ヒドロキシス

チレン) ポリマー鎖の間の架橋は、モノビニルエーテルと酸との存在下では効率的で再現性あるプロセスではない。重要な熱的特性およびリトグラフィ特性は再現性および架橋の程度に依存するので、一貫性のある架橋が必要である。

【0010】

Schachtはまた、モノビニルエーテルおよび酸の存在下でフェノール単位とアルコール単位との間に(シクロヘキサノールのように)架橋が形成されることを示した。この架橋様式は、ヒドロキシスチレンとヒドロキシシクロヘキシルビニルモノマーとのポリマーを必要とする。この種のコポリマーはポリ(ヒドロキシスチレン)を部分的に水素化することにより製造され、またこのような水素化ではポリマー中のヒドロキシシクロヘキシル部分の濃度に再現性がない。従って、シクロヘキシル部分の百分率の変動性は架橋の程度および再現性に劇的な影響を与える。

【0011】

酸に不安定な、アセタールをベースとするレジストに関する別の問題は、化学放射線への露光の後に揮発性の副生物が生成することである。この揮発性の副生物は露光機器のレンズをコートして信頼性に問題を生じる。加えて、揮発性の副生物はレジストを収縮させ、これは半導体製造にとって好ましくない。

【0012】

従って、化学的に増幅されたフォトレジスト中の成分として使用するのに好適な部分的に架橋された酸に不安定なポリマーを再現性をもって製造する方法を提供することが本発明の目的である。このフォトレジストは強いコントラスト、増大した感度および改良された高温流動特性を有する。

【0013】

放射線に露光される時に低揮発性の副生物を有するフォトレジストを与えることが本発明の別の目的であり、これによって、露光機器の信頼性の問題が緩和される結果、レジストの収縮が減少する。

【0014】

【発明の概要】

本発明は有機溶媒に可溶な(organically soluble)、部分的に架橋された酸

に不安定なポリマーを製造する方法に関する。得られる部分的に架橋された酸に不安定なポリマーは、電子デバイスの製造に使用される化学的に増幅されたレジスト組成物を処方するために、溶媒中のフォトアシッド生成剤と配合されることができる。得られるレジスト組成物は再現性が著しくまた大きなプロセスウインドーを有する。

【0015】

本発明に従う有機溶媒に可溶な部分的に架橋された酸に不安定なポリマーを生成するための一般的な方法は、1つまたはそれ以上のモノマー単位を有するポリマーであってモノマー単位の少なくとも1つが1つまたはそれ以上の懸垂COOH基またはヒドロキシ基を含むものを用意し、そしてこのポリマーを酸触媒の存在下でポリビニルエーテルと反応させて少なくとも2つのポリマー鎖の間に結合を形成する工程を包含する。本発明では、ポリビニルエーテルとは2つまたはそれ以上のビニルエーテルを有する化合物を意味する。

【0016】

本発明の別の態様では、COOH基またはヒドロキシ懸垂基を有するモノマー単位を官能性化することによりケタールまたはアセタールの保護基を形成するためにモノビニルエーテルが上記の工程に加えられる。本発明では、モノビニルエーテルとは、ビニルエーテルをただ1つ有する化合物を意味する。

【0017】

本方法の1つの利点は架橋の程度の再現性が極めて高いことである。ポリマーを架橋するのに感受性のピークを必要とするImaiの米国特許第5,670,259号とは異なり、本発明はその場での架橋を実施し、反応で使用される反応性が大きいポリビニルエーテルの量を緊密に制御することにより、架橋の程度を再現性をもって制御することができる。架橋の程度に再現性があるのはまた、反応性が大きいポリビニルエーテルはポリ(ヒドロキシスチレン)鎖の2つのフェノール単位の間には架橋を効率的に再現性をもって形成できるからである。このことは、モノビニルエーテルおよび酸が2つのポリ(ヒドロキシスチレン)鎖の間に架橋を再現性をもって形成しないSchachtの特許と対照的である。

【0018】

本発明は、得られる部分的に架橋された酸に不安定なポリマーが、フォトアシッド生成剤と配合され、溶媒中に溶解されて、化学的に増幅されたレジスト組成物が生成されることも提供する。レジスト組成物には、染料、界面活性剤、安定化剤などのような他の成分が添加されることができる。

【0019】

本発明は、有機溶媒に可溶な部分的に架橋された酸に不安定なポリマーによって化学的に増幅されたレジスト組成物を与え、レジスト組成物で基板をコートし、レジストでコートされた基板を化学放射線に像様に露光し、そしてレジストでコートされた基板を現像することによりレジスト画像を形成する工程を包含する、パターンを形成する方法をさらに提供する。基板のさらなる処理はレジスト画像の形成後に行うことができる。

【0020】

レジストシステム中に部分的に架橋された酸に不安定なポリマーを使用する利点は、このポリマーが、高温のプロセス条件に際して流動抵抗を増大するより高いガラス転移温度を有することである。架橋の程度を緊密に制御できるので、得られるレジストの所望の熱的特性を容易に得ることができる。加えて、架橋によって最終的なポリマーの分子量もまた増大する。ポリマーの露光された領域と露光されていない領域との間の分子量の大きな差異は、レジストのより大きなコントラストおよび改良された解像度およびプロフィールを生じる。さらにまた、架橋されたポリマーは、現像後にウェーハへの接着がより良い傾向がある。

【0021】

加えて、酸に不安定なケタールまたはアセタールの保護基が部分的に架橋されたポリマーに対して利用される場合、コントラストおよび解像度が増大する。酸に不安定な官能性化された単位が水溶液中に不溶であり、従って、露光されていない領域での現像が防止され、より垂直なプロフィールが得られる。

【0022】

本発明の別の利点は、有機溶媒に可溶な部分的に架橋されたポリマーが放射線に露光される時、炭素をより多く含むアセタールまたはケタールの保護基が揮発性のより低い分解アルコール副生物を有することである。従って、揮発性のアル

コール副生物の量が減少するので、レジストの収縮がより少なく、これによって露光機器のレンズをコートする可能性がより少ない。また、炭素をより多く含むアセタール基またはケタール基のアルコール副生物は揮発性でなくまたレジスト中に残留するので、レジストはより水溶性になる。これによって、露光されたレジストの溶解速度が露光されていないレジストに比べて増大し、より大きいコントラストとより良い解像度が得られる。

本発明の別のそしてさらなる目的、利点および特徴は以下の明細書を参照することにより理解されるであろう。

【0023】

【詳述および態様】

部分的に架橋された酸に不安定なポリマーを製造する方法、部分的に架橋された酸に不安定なポリマーを含むフォトレジスト組成物、および本発明に従って、レジスト画像を形成するためのプロセス工程は以下の通りである。

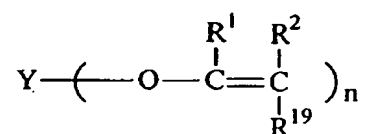
【0024】

本発明に従う有機溶媒に可溶な部分的に架橋された酸に不安定なポリマーを生成するための一般的な方法は、1つまたはそれ以上のモノマー単位を有する反応体ポリマーであってモノマー単位の少なくとも1つが1つまたはそれ以上の懸垂COOH基またはヒドロキシル基を含むものを用意し、そしてこの反応体ポリマーを酸触媒の存在下でポリビニルエーテルと反応させて少なくとも2つのポリマー鎖の間に結合を形成する工程を包含する。ヒドロキシルをベースとする好ましい反応体ポリマーはフェノール性の、またはヒドロキシシクロアルキルをベースとするポリマーあるいはこれらの混合物である。フェノールをベースとするより好ましい反応体ポリマーはポリヒドロキシスチレン (PHS) およびノボラックであり、より好ましいヒドロキシシクロアルキルをベースとする反応体ポリマーはポリビニルシクロヘキサノールである。

【0025】

この架橋プロセスには、好適な任意のポリビニルエーテルが使用されてよい。好ましいポリビニルエーテルは一般式

【化13】



(式中、Yは多価の基であり、 R^1 、 R^2 および R^{19} はそれぞれ、水素、線状または分枝鎖状の $C_1 \sim C_{18}$ のアルキルまたはハロアルキル、 $C_3 \sim C_{18}$ のシクロアルキル、 $C_6 \sim C_{14}$ の芳香族、 $C_6 \sim C_{30}$ のアルカリールまたは $C_6 \sim C_{30}$ のアルアルキルから独立して選択され、 n は2またはそれ以上の整数である)

を有する。Yは線状または分枝鎖状の $C_1 \sim C_{30}$ のアルキレン、ハロアルキレンまたはオキシアルキレン、 $C_6 \sim C_{10}$ のシクロアルキレンまたは置換されたシクロアルキレン、 $C_6 \sim C_{14}$ の芳香族、 $C_6 \sim C_{30}$ のアルカリーレンまたは $C_6 \sim C_{30}$ のアルアルキレンであるのが好ましい。

【0026】

R^1 、 R^2 および R^{19} によって表されるアルキル基には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、アミル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシルなどが含まれるが、これらに限定されない。 R^1 、 R^2 および R^{19} によって表されるハロアルキルのハロゲンには、塩素、臭素、フッ素およびヨウ素がある。 R^1 、 R^2 および R^{19} によって表されるアルアルキル基にはベンジル、フェネチル、フェニルプロピル、メチルベンジル、メチルフェネチルおよびエチルベンジルが含まれるが、これらに限定されない。 R^1 、 R^2 および R^{19} は水素であるのが好ましい。

【0027】

Yによって表されるアルキレン基には、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、アミレン、ヘキシレン、ヘプチレン、オクチレン、ノニレン、デシレン、ウンデシレン、ドデシレンなどが含まれるが、これらに限定されない。Yによって表されるオキシアルキレン基には、オキシメチレン、オキシエチレン、オキシプロピレン、オキシブチレン、オキシアミレン、オキシヘキシレンなどがある。Yによって表されるアルアルキレン基には、ベンジレン、フェネチレン、フェニルプロピレン、メチルベンジレン、メチルフェネチレンおよびエチルベンジレン

が含まれるが、これらに限定されない。Yによって表されるシクロアルキレン基にはシクロヘキシレンおよび置換されたシクロヘキシレンがある。好ましいYは、

【化14】



である。

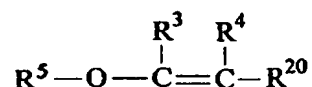
【0028】

ポリビニルエーテルは、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、エチレングリコールジビニルエーテル、ブタンジオールジビニルエーテル、ヘキサンジメタノールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、テトラエチレングリコールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、エリスリトールテトラビニルエーテル、ポリーエチレンオキサイドジビニルエーテルおよびポリーブチレンオキサイドジビニルエーテルからなる群から選択されるのがより好ましい。

【0029】

本発明の別の態様では、モノビニルエーテルがヒドロキシル基またはCOOH基を官能性化しそしてアセタールまたはケタール保護基を生成するために、上記したプロセスに加えられる。アセタール化またはケタール化プロセスのために、好適な任意のビニルエーテルが使用されてよい。モノビニルエーテルは式

【化15】



(式中、 R^3 、 R^4 および R^{20} はそれぞれ、水素、線状または分枝鎖状の $C_1 \sim C_{18}$ のアルキルまたはハロアルキル、 $C_3 \sim C_{18}$ のシクロアルキル、 $C_6 \sim C_{14}$ の芳香族、 $C_6 \sim C_{30}$ のアルカリールまたは $C_6 \sim C_{30}$ のアルアルキルから独立して選択され、また R^5 は、線状または分枝鎖状の $C_1 \sim C_{18}$ のアルキルまたはハロアルキル、 $C_3 \sim C_{18}$ のシクロアルキル、 $C_6 \sim C_{14}$ の芳香族、 $C_6 \sim C_{30}$ のアルカリー

ル、 $C_6 \sim C_{30}$ のアルアルキルまたは線状、分枝鎖状、環状の芳香族基またはオレフィン基である)を有する。

【0030】

R^3 、 R^4 および R^{20} によって表されるアルキル基には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、アミル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシルなどが含まれるが、これらに限定されない。 R^3 、 R^4 および R^{20} によって表されるハロアルキルのハロゲンには、塩素、臭素、フッ素およびヨウ素がある。 R^3 、 R^4 および R^{20} によって表されるアルアルキル基にはベンジル、フェネチル、フェニルプロピル、メチルベンジル、メチルフェネチルおよびエチルベンジルが含まれるが、これらに限定されない。 R^3 、 R^4 および R^{20} は水素であるのが好ましい。

【0031】

R^5 によって表されるアルキル基には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、アミル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシルなどが含まれるが、これらに限定されない。 R^5 によって表されるハロアルキルのハロゲンには、塩素、臭素、フッ素およびヨウ素がある。 R^5 によって表されるアルアルキル基にはベンジル、フェネチル、フェニルプロピル、メチルベンジル、メチルフェネチルおよびエチルベンジルが含まれるが、これらに限定されない。好ましい R^5 基は、好ましくは6個より多い炭素原子を有する2級および3級のアルキルである。より好ましい R^5 基は、光分解生成物が 100°C より高い沸点を有する $C_6 \sim C_{30}$ のアルキル、アルアルキル、またはアルカリールである。沸点がより高い分解副生物は、上記したように、より低い揮発性、レジストのより少ない収縮およびより強いコントラストを生む。

【0032】

より好ましいビニルエーテルはエチルビニルエーテル、t-ブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテルおよびドデシルビニルエーテルである。

【0033】

本方法にとって好適な他の反応体ポリマーは、フォトレジストのための樹脂と

して典型的に使用されるノボラックである。ノボラックのヒドロキシルの部位は、酸に不安定な保護基または架橋基を生成するように本方法によって官能性化されてもよい。

【0034】

ポリマーの反復単位はそれぞれ1つまたはそれ以上のヒドロキシ基またはCOOH基を含んでよいことにも注目すべきである。例えば、反応体ポリマーはジヒドロキシフェニル反復単位を含んでよい。酸に不安定な官能性化反応は、官能性化の全体的な程度に応じてヒドロキシル部位でおきないか、この部位の一方または両方で起きる。

【0035】

ヒドロキシル部位またはCOOH部位の官能性化および誘導体化の全体的な程度は、供給原料中でそれぞれ使用されるモノビニルエーテルおよびポリビニルエーテルの量によって制御される。架橋の程度はポリビニルエーテルの量が増加するにつれ増加し、一方アセタール化またはケタール化の程度はモノビニルエーテルの量が増加するにつれ増加する。

【0036】

反応は好適な任意の順序で実施されることができ、ことに留意すべきである。例えば、反応体ポリマーはアセタール官能性化またはケタール官能性化されることができ、その後、得られるポリマーがポリビニルエーテルを利用して架橋される。他方、反応体ポリマーはモノビニルエーテルでのアセタールまたはケタールの保護反応に先立って、最初に架橋されることができ、酸触媒、モノビニルエーテルおよびポリビニルエーテルが、一緒に添加されるのが好ましく、従ってただ1つの合成が必要になる。

【0037】

典型的な合成方式では、ヒドロキシルまたはCOOHをベースとする反応体ポリマーまたはコポリマーが好適な溶媒または溶媒混合物中に溶解される。存在する溶媒は反応条件下で不活性であるべきである。好適な溶媒には、芳香族炭化水素、塩素化炭化水素、エステル、およびエーテル例えばテトラヒドロフラン (THF)、1,4-ジオキサン、メチレンクロライド、プロピレングリコールモノ

メチルエーテルアセテート (PGMEA)、およびジメトキシエタンがある。反応にとって好ましい溶媒はTHFおよびPGMEAである。

【0038】

上記したこのようなポリマー溶液には、ポリビニルエーテルおよびモノビニルエーテルが室温で添加される。溶媒中に溶解される反応体ポリマーおよびコポリマーの所望の濃度は約10～60重量%である。ポリビニルエーテルの量は、ポリマー中のCOOH基またはヒドロキシル基の全モル数の約0.0001～5モル%で変化するが、一方モノビニルエーテルはCOOH基またはヒドロキシル基の全モル数の約0.01～60モル%で変化する。ポリビニルエーテルの好ましい範囲は0.1～1.5モル%であるが、一方モノビニルエーテルは約5～40モル%である。

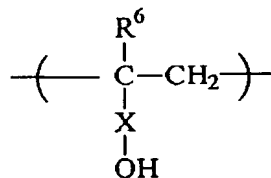
【0039】

酸触媒が添加され、そして反応混合物が約4～24時間攪拌される。好ましい反応時間は約20時間である。塩酸、硫酸、マロン酸、蓚酸、パラートルエンスルホン酸およびピリジニウムパラートルエンスルホネート酸のような好適な任意の酸触媒が使用されてよい。好ましい酸触媒は蓚酸である。酸触媒はポリマーの重量に基づき約0.0001～3.0重量%の範囲の量で添加されてよい。添加される酸触媒の好ましい量は約0.001～0.1重量%である。通常、酸触媒は有機または無機の塩基によってクエンチされる。誘導されたヒドロキシスチレンをベースとする、酸に不安定なポリマーは、非溶媒中での沈殿によるなどの好適な任意のポリマー単離方法によって単離される。

【0040】

好ましい態様において、ヒドロキシルをベースとする反応体ポリマーは、式

【化16】



(式中、Xは

【化17】



あるいはこれらの混合基と定義され、 R^6 、 R^8 および R^9 はそれぞれ独立して、水素、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、ハロゲン、ニトロ、シアノ、またはこれらの組み合わせである)を有する。

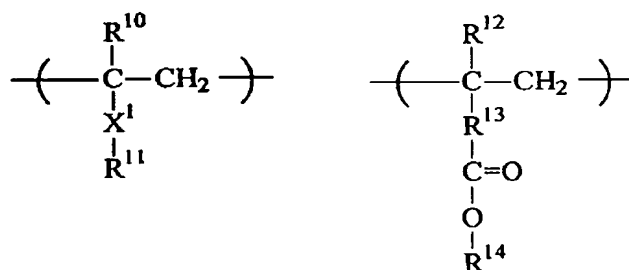
【0041】

好ましい反応体ポリマーはヒドロキシルをベースとするポリマー、例えばポリヒドロキシスチレン、ノボラックまたはポリビニルシクロヘキサノールおよびこれらの混合物である。

【0042】

本発明の別の態様では、反応体ポリマーの主鎖の構造は水不溶性モノマー、例えば、

【化18】



(式中、 R^{10} は水素、 $C_1 \sim C_4$ のアルキル、ハロゲン、ニトロ、シアノまたはこれらの組み合わせであり、 R^{11} は水素、線状または分枝鎖状の $C_1 \sim C_{18}$ のアルキルまたはハロアルキル、 $C_3 \sim C_{18}$ のシクロアルキル、 $C_6 \sim C_{14}$ の芳香族、 $C_6 \sim C_{30}$ のアルカリールまたは $C_6 \sim C_{30}$ のアルアルキルであり、 R^{12} は水素、メチルまたはエチル基、あるいは式 $-CH_2-COOR^7$ を有する基であり、 R^7 はアルキル基または芳香族基に結合した1級、2級または3級炭素であり、 R^{13} は価標 (valent bond) またはメチレンであり、 R^{14} はアルキル基または芳香族基に結合した1級、2級または3級炭素であり、 X^1 は

【化19】



と定義される)

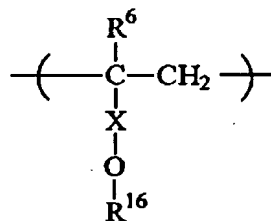
を含むようにさらに変性されてよい。

【0043】

本発明の別の態様では、ポリヒドロキシスチレンまたはポリビニルシクロヘキサノールをベースとするポリマーのような反応体ポリマーは、*t*-ブトキシカルボニルオキシ (*t*-BOC) または *t*-ブトキシカルボニルメトキシ (BOCMe) 官能基を含むようにさらに変性されることができる。*t*-BOC 官能基はヒドロキシルを含むポリマーおよびコポリマーをジメチルアミノピリジンのような好適な任意の有機または無機の塩基の存在下でジ-*t*-ブチルジカーボネートと反応させることによって導入されることができる。同様に、BOCMe 官能基はポリマーまたはコポリマーを *t*-ブチルプロモアセテートを反応させることにより導入されることができる。これらの反応の場合、例えば、ヒドロキシスチレンの官能性化されたポリマーのモノマー単位の1つは以下のとおりである：

【0044】

【化20】



(式中、 R^6 は上記で定義したとおりであり、 R^{16} は *t*-BOC または BOCMe である)。

【0045】

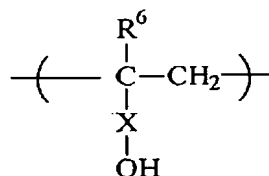
従って、アルカリに不溶なモノマー単位は酸感受性であるかまたは酸感受性でない基のいずれかを含む。酸感受性の基を有する好ましいモノマー単位には、*t*

ーブトキシスチレン、*t*-ブトキシカルボニルオキシ (*t*-BOC) スチレン、アセタールで保護されたヒドロキシスチレン、または*t*-ブチルオキシカルボニルメチル (BOCMe) で保護されたヒドロキシスチレン、および／または酸感受性の(メタ) アクリレート、例えば*t*-ブチル(メタ) アクリレートがある。酸感受性でない好ましいモノマーには、様々な(メタ) アクリレート、および置換されたまたは置換されていないスチレン(例えば、スチレン、4-アセトキシスチレン)がある。

【0046】

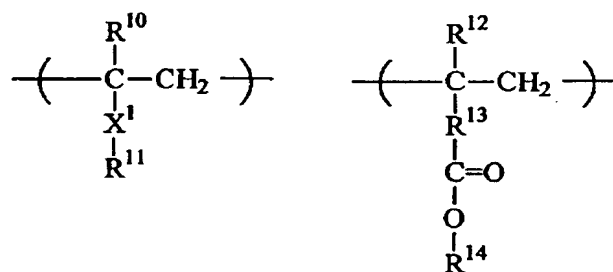
好ましい他の態様では、反応体ポリマーは以下の反復モノマー単位

【化21】



を有し、以下に示す式

【化22】

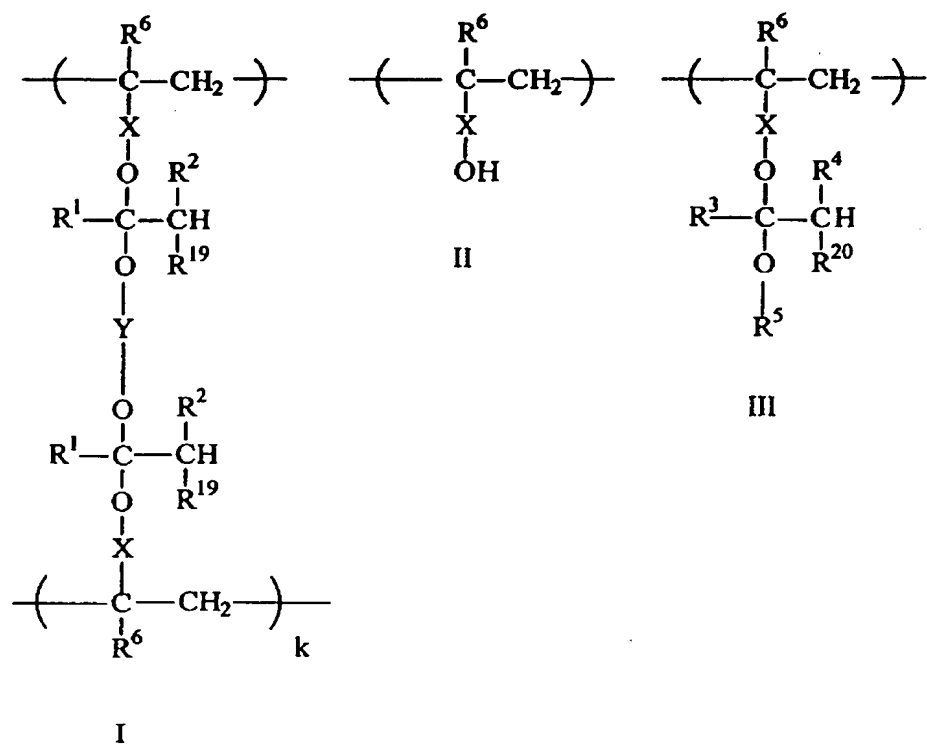


のいずれかを有する場合による反復単位を有する。

【0047】

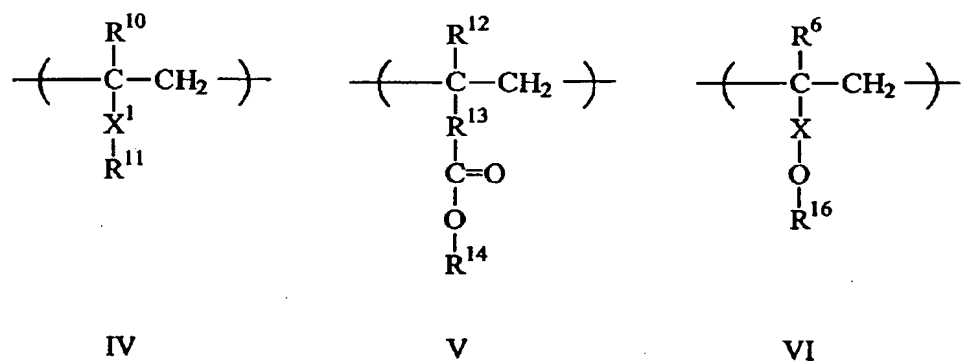
ポリビニルエーテル、酸触媒、モノビニルエーテル、そして場合によるジ*t*-ブチルジカーボネートおよび／または*t*-ブチルプロモアセテートを、例えば上記の3つのモノマー反復単位のすべてを有する反応体ポリマーと反応させた後、得られる有機溶媒に可溶な部分的に架橋されたポリマーは以下のモノマー反復単位

【化23】



と、式

【化24】



(式中、X、X¹、R¹からR²⁰は上記に定義したものであり、kは1またはそれ以上の整数である)

から選択される少なくとも1つのモノマー単位とを有する。

【0048】

より好ましい有機溶媒に可溶な架橋されたポリマーはI、II、IIIおよびVIの反復単位を有する。

有機溶媒に可溶で架橋され酸に不安定なポリマーの反復モノマー単位に関する好ましいモル%濃度を表Iに示す。

【0049】

【表1】

表 I

モノマー単位	モル%の好ましい範囲	モル%のより好ましい範囲
I	0.001~3%	0.1~1.5%
II	40~95%	50~90%
III	10~50%	10~35%
IV	0~40%	0~25%
V	0~40%	0~10%
VI	0~20%	5~15%

【0050】

本発明はさらに、上記のように製造される部分的に架橋された酸に不安定なポリマー、フォトアシッド生成剤および、部分的に架橋された酸に不安定なポリマーとフォトアシッド生成剤とをともに溶解することができる溶媒を含むフォトレジスト組成物の処方に関する。フォトレジスト組成物にとって好ましい部分的に架橋された酸に不安定なポリマーは、部分的に架橋された酸に不安定な好ましいポリマーのプロセスおよび上記の組成物の態様にすでに述べたものである。

【0051】

すでに述べたように、本発明の有機溶媒に可溶な部分的に架橋されたポリマーは、フォトレジスト中で使用される場合多くの利点をもつ。レジストシステム中に部分的に架橋された酸に不安定なポリマーを使用する利点は、このポリマーがより高いガラス転移温度を有し、このため高温のプロセス条件に際して流動抵抗が増加することである。架橋の程度は緊密に制御されることができるので、得られるレジストに関して所望の熱的特性を達成することができる。加えて、架橋に

よって最終的なポリマーの分子量も増加する。ポリマーの露光された領域および露光されていない領域の間の分子量の大きな差は、レジストのより強いコントラストおよび改良された解像度およびプロフィールを生む。さらにまた、架橋されたポリマーは現像後にウェーハへの接着がよくなる傾向をもつ。

【0052】

加えて、部分的に架橋されたポリマーとともに酸に不安定なケタールまたはアセタールの保護基が利用される場合、コントラストおよび解像度の増加がある。酸に不安定な官能性化された単位は水溶液中に不溶であり、従って、露光されていない領域での現像を妨げ、より垂直なプロフィールを生じる。

【0053】

より多くの炭素（6個またはそれ以上の炭素）を含むアセタールまたはケタールの保護基は放射線への露光に際して揮発性のより低いアルコール副生物を生成する。揮発性のアルコール副生物は露光レンズをコートするおそれがあり、その結果、露光機器の信頼性の問題を増大する。また、炭素をより多く含むアセタール基またはケタール基によって生成される非揮発性のアルコール副生物がレジスト中に残存し、これによってレジストの収縮が減少し、水溶性が高まる。これによって、露光されたレジストの溶解速度が露光されていないレジストと比べて増加し、より強いコントラストとより良い解像度が生まれる。

【0054】

フォトレジスト組成物中には好適な任意のフォトアシッド生成剤化合物が使用されてよい。フォトアシッド生成剤化合物は周知であり、これには例えばジアゾニウム、スルホニウム、スルホキシニウムおよびインドニウム塩のようなオニウム塩、そしてジスルホンが含まれる。好適なフォトアシッド生成剤化合物は例えば米国特許第5558978号および第5468589号中に開示されており、これらは参照によって本記載に加入されている。

【0055】

フォトアシッド生成剤の好適な例は、フェナシル p-メチルベンゼンスルホネート、ベンゾイン p-トルエンスルホネート、 α -(p-トルエンスルホニルオキシ)メチルベンゾイン 3-(p-トルエンスルホニルオキシ)-2-ヒドロキ

シ-2-フェニル-1-フェニルプロピルエーテル、N-(p-ドデシルベンゼンスルホニルオキシ)-1,8-ナフタルイミドおよびN-(フェニルスルホニルオキシ)-1,8-ナフタルイミドである。

【0056】

好適な別の化合物は、化学放射線の照射に際して再配置されてo-ニトロソ安息香酸、例えば1-ニトロベンズアルデヒドおよび2,6-ニトロベンズアルデヒド、 α -ハロアシルフェノン、例えば α, α, α -トリクロロアセトフェノンおよびp-t-ブチル- α, α, α -トリクロロアセトフェノン、そしてo-ヒドロキシアシルフェノンのスルホン酸エステル、例えば、2-ヒドロキシベンゾフェノンメタンスルホネートおよび2,4-ヒドロキシベンゾフェノンビス(メタンスルホネート)を生成するo-ニトロベンズアルデヒドである。

【0057】

フォトアシッド生成剤のさらに好適な例は、トリフェニルスルホニウムブロマイド、トリフェニルスルホニウムクロライド、トリフェニルスルホニウムヨウダイド、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアーセネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルエチルスルホニウムクロライド、フェナシルジメチルスルホニウムクロライド、フェナシルテトラヒドロチオフエニウムクロライド、4-ニトロフェナシルテトラヒドロチオフエニウムクロライドおよび4-ヒドロキシ-2-メチルフェニルヘキサヒドロチオピリリウムクロライドである。

【0058】

本発明で使用するための好適なフォトアシッド生成剤の別の例は、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、メチルスルホニルp-トルエンスルホニルジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(1,1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1,1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1-メチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、1-p-トルエンスルホニル-1-シクロヘキシルカルボニルジアゾメタン、2-メチル-2-(p-トルエンスルホニル)

プロピオフェノン、2-メタンスルホニル-2-メチル-(4-メチルチオプロピオフェノン、2,4-メチル-2-(p-トルエンスルホニル)ペンタ-3-オン、1-ジアゾ-1-メチルスルホニル-4-フェニル-2-ブタノン、2-(シクロヘキシルカルボニル)-2-(p-トルエンスルホニル)プロパン、1-シクロヘキシルスルホニル-1シクロヘキシルカルボニルジアゾメタン、1-ジアゾ-1-シクロヘキシルスルホニル-3,3-ジメチル-2-ブタノン、1-ジアゾ-1-(1,1-ジメチルエチルスルホニル)-3,3-ジメチル-2-ブタノン、1-アセチル-1-(1-メチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、1-ジアゾ-1-(p-トルエンスルホニル)-3,3-ジメチル-2-ブタノン、1-ジアゾ-1-ベンゼンスルホニル-3,3-ジメチル-2-ブタノン、1-ジアゾ-1-(p-トルエンスルホニル)-3-メチル-2-ブタノン、シクロヘキシル2-ジアゾ-2-(p-トルエンスルホニル)アセテート、t-ブチル2-ジアゾ-2-ベンゼンスルホニルアセテート、イソプロピル-2-ジアゾ-2-メタンスルホニルアセテート、シクロヘキシル2-ジアゾ-2-ベンゼンスルホニルアセテート、t-ブチル2-ジアゾ-2-(p-トルエンスルホニル)アセテート、2-ニトロベンジルp-トルエンスルホネート、2,6-ジニトロベンジルp-トルエンスルホネート、2,6-ジニトロベンジルp-トリフルオロメチルベンゼンスルホネートである。

【0059】

フォトアシッド生成剤の好適な他の例は、ヘキサフルオロテトラブロモビスフェノールA、1,1,1-トリス(3,5-ジブロモ-4-ヒドロキシフェニル)エタンおよびN-(2,4,6-トリブロモフェニル)-N'-(p-トルエンスルホニル)尿素である。

フォトアシッド生成剤化合物はポリマー固形物の約0.0001~20重量%、より好ましくは約1~10重量%の量で典型的に使用される。

【0060】

フォトレジスト組成物のための溶媒およびその濃度に関する選択は、酸に不安定なポリマー中に含まれる官能基の種類、フォトアシッド生成剤、およびコー

ティングの方法に主として依存する。溶媒は不活性であり、フォトレジスト中にすべての成分を溶解し、成分となんら化学反応をせず、またコーティングの後の乾燥時に再度除去可能であるべきである。フォトレジスト組成物にとって好適な溶媒には、ケトン、エーテルおよびエステル、例えばメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、2-メトキシ-1-プロピレンアセテート、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-エトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、1,2-ジメトキシエタンエチルアセテート、セロソルブアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、メチルラクテート、エチルラクテート、メチルピルベート、エチルピルベート、メチル3-メトキシプロピオネート、エチル3-メトキシプロピオネート、N-メチル-2-ピロリドン、1,4-ジオキサン、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテルなどが含まれるであろう。

【0061】

追加の態様では、フォトレジスト組成物に塩基添加剤が添加されてよい。塩基添加剤の目的は、化学放射線によって照射されるのに先立ってフォトレジスト中に存在する陽子を除去することである。塩基は、酸に不安定な基が好ましくない酸によって侵されそして開裂されるのを防止し、これによってレジストの性能および安定性が増大する。フォトレジスト組成物が照射された後に酸に不安定な基の開裂を塩基が妨げるのは好ましくないであろうから、組成物中の塩基の百分率はフォトアシッド生成剤より著しく低くなければならない。塩基化合物が存在する場合、その好ましい範囲は、フォトアシッド生成剤化合物の約3~50重量%である。塩基添加剤の好適な例は2-メチルイミダゾール、トリイソプロピルアミン、4-ジメチルアミノピリジン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、2,4,5-トリフェニルイミダゾールおよび1,5-ジアゾビスクロ[4.3.0]ノナ-5-エンである。

【0062】

化学放射線の波長への組成物の吸収を増大するためにフォトレジストに染料が

添加されてよい。染料は組成物を被毒してはならず、またなんらかの熱的な処理を含めてプロセス条件に耐えることができねばならない。好適な染料の例は、フルオレノン誘導体、アントラセン誘導体またはピレン誘導体である。フォトレジスト組成物にとって好適な特定の他の染料は米国特許第5593812号に記載されている。

【0063】

フォトレジスト組成物は接着促進剤およびその界面活性剤のような慣用の添加剤をさらに含んでよい。当業者なら所望の適切な添加剤およびその濃度を選ぶことができる。

【0064】

本発明はさらに、以下の工程つまり上記した組成物の1つを含むフォトレジストコーティングを基板に施す工程、コーティングを化学放射線に画像様に露光する工程、コーティングの放射線の露光されている領域が基板から離れそして画像形成されたフォトレジストの構造化されたコーティングが基板上に残留するまで、アルカリ水溶液現像剤によりコーティングを処理する工程からなる、基板上にパターンを形成する方法に関する。

【0065】

フォトレジスト組成物は既知のコーティング方法によって基板に均一に施される。例えば、コーティングはスピンコーティング、浸漬、ナイフコーティング、積層、刷毛塗り、噴霧、および逆ロールコーティングによって施されてよい。コーティングの厚さの範囲は一般に、約 $0.1\mu\text{m}$ から $10\mu\text{m}$ 以上までにわたる。コーティングの操作の後、溶媒は一般に乾燥によって除去される。乾燥工程は典型的に、ソフトバークと称される加熱工程であり、この場合、厚さ、加熱要素およびレジストの最終用途に応じて数秒から数分間、好ましくは約5秒～30分間、レジストおよび基板が約 $50\sim 150^{\circ}\text{C}$ の温度まで加熱される。

【0066】

フォトレジスト組成物は電子工業で異なる多くの用途にとって好適である。例えば、これは電気メッキレジスト、プラズマエッチレジスト、ソルダレジスト、印刷板を製造するためのレジスト、ケミカルミリングのためのレジストまたは集

積回路を製造する際のレジストとして使用されることができる。コートされた基板の可能なコーティングおよびプロセス条件はそれに応じて異なる。

【0067】

レリーフ構造体を製造するために、フォトレジスト組成物でコートされた基板は画像様に露光される。『画像様』露光という用語には、予め決定されたパターンがあるフォトマスクを通じての露光、コートされた基板の表面上を移動するコンピュータ制御されたレーザービームによる露光、コンピュータ制御された電子ビームによる露光、そして対応するマスクを通じてのX線またはUV線による露光がすべて含まれる。

【0068】

使用し得る放射線源は、フォトアシッド生成剤の感受性がある放射線を発するあらゆる源泉である。例はアルゴンイオン、クリプトンイオン、電子ビームおよびx線の源泉である。

【0069】

レリーフ構造体を製造するために上記した方法は、さらなるプロセス的手段として、露光と現像剤での処理との間でのコーティング加熱を含むのが好ましい。

『露光後ベーク』と称されるこの熱処理のたすけにより、ポリマー樹脂中の酸に不安定な基を露光によって発生される酸と事実上完全に反応させることが達せられる。この露光後ベークの継続時間および温度は、広い範囲内で変化してよく、ポリマー樹脂の官能基、酸生成剤の種類およびこれら2つの成分の濃度に本質的に依存する。露光されたレジストは典型的に数秒から数分間、約50～150℃の温度に付される。好ましい露光後ベークは約5秒から300秒にわたる約80～130℃である。

【0070】

画像様の露光および材料のなんらかの熱処理の後、フォトレジストの露光された領域は現像剤中への溶解によって除去される。特定の現像剤の選定は、フォトレジストの種類に依存し、特にポリマー樹脂の性質または発生する光分解生成物に依存する。現像剤は有機溶媒またはその混合物が添加されている塩基の水溶液を含有してよい。特に好ましい現像剤はアルカリ水溶液である。これには、例え

ばアルカリ金属の珪酸塩、磷酸塩、水酸化物および炭酸塩の水溶液が含まれるが、特にテトラアルキルアンモニウム水酸化物の、より好ましくはテトラメチルアンモニウム水酸化物（TMAH）の水溶液が含まれる。所望ならば比較的少量の湿潤剤および／または有機溶媒もまたこれらの溶液に添加されてよい。

【0071】

現像工程の後、レジストコーティングを担持する基板は一般に、フォトレジストコーティングによって被覆されていない領域で基板を変化させる少なくとも1つの別の処理工程に付される。これは典型的には、ドーパントのインプランテーション、基板上への別の物質の付着または基板のエッチングであってよい。通常この後に引き続いて、酸素プラズマエッチまたは湿潤溶媒ストリップによって基板からレジストコーティングが典型的に除去される。

【0072】

限定するのではなく例示するものである実施例を参照しつつ以下に本発明をさらに詳細に説明する。

以下の実施例1および2はアセタールポリマーを生成するのに関わる合成方法を例示する。

【0073】

実施例1

部分的に架橋されたポリ〔p-(2-エチルヘキシルオキシエトキシ)スチレン/p-ヒドロキシスチレン〕の合成

90gのポリ(p-ヒドロキシスチレン)(PHS)を310gのプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)中に室温で溶解することによりポリマー溶液を調製した。PHSの重量平均分子量は8000であり、また多分散性(PD)は1.17であった。60~70℃で蒸留することにより溶液を濃縮して固形分30%の溶液をつくった。濃縮されたこの溶液に、1.47gのシクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、29.12gの2-エチルヘキシルビニルエーテル(EHVE)および120mgの蔞酸を添加しそして室温で約16~24時間攪拌した。反応の後、4gのピリジンを添加しそして2時間攪拌した。次いで溶液をヘキサン/アセトン/水の溶液で洗浄した。PGME

A層を分離しそして蒸留して残留するヘキサン／アセトン／水を除去した。ポリマーは ^{13}C -NMRによってEHVE基のプロッキング水準が20～22%であることが分かった。ポリマーの分子量は約34000であり、PDは約1.73であった。

【0074】

実施例2

部分的に架橋されたポリ〔p-(シクロヘキシルオキシエトキシ)スチレン／p-ヒドロキシスチレン〕の合成

60gのポリ(p-ヒドロキシスチレン)(PHS)を310gのプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)中に室温で溶解することによりポリマー溶液を調製した。PHSの重量平均分子量は8000であり、また多分散性は1.17であった。60～70℃で蒸留することにより溶液を濃縮して固形分30%の溶液をつくった。濃縮されたこの溶液に、1.47gのシクロヘキサジメタノールジビニルエーテル、15.75gのシクロヘキシルビニルエーテル(CHVE)および90mgの蓚酸を添加しそして室温で約16～24時間攪拌した。反応の後、4gのピリジンを添加しそして2時間攪拌した。次いで溶液をヘキサン／アセトン／水の溶液で洗浄した。PGMEA層を分離しそして蒸留して残留するヘキサン／アセトン／水を除去した。ポリマーは ^{13}C -NMRによってCHVE基のプロッキング水準が20～22%であることが分かった。最終的なポリマーの分子量は約34000であり、またPDは約1.73であった。

【0075】

実施例3および4

実施例1および2で合成されたポリマーのための処方およびリトグラフィーの手順

実施例1および2で合成されたポリマー(96.875重量%)を、ともに3重量%のトリフェニルスルホニウム塩(フォトアシッド生成剤)と0.125重量%の塩基添加剤を用いて処方した。上記の成分の濃度は固形物全体の百分率を基準とする。上記の成分をPGMEA中に溶解して、固形物16重量%の溶液を

つくった。

【0076】

処方の後、 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ のフィルターを通じて濾過しそしてリトグラフィーに直接使用した。次いで約 $7800\text{ }\text{\AA}$ の均一な層厚さを得るようにウェーハを旋回させた。フォトレジストでコートしたこのウェーハを 115°C で60秒間ソフトベークした。フォトレジストでコートされソフトベークされたウェーハを次いでISIXLS 7800 0.53 NAステッパー上で波長 248 nm の光線に露光した。露光線量は $15\text{ mJ}/\text{cm}^2$ であった。露光を完了した後、ウェーハを 100°C で60秒、露光後ベーク（PEB）にかけた。PEBに続いて、 0.26 N のテトラメチルアンモニウム水酸化物水性現像剤を使用することによりウェーハをパドル現像または噴霧現像した。

【0077】

フォトレジストでコートされ画像形成された各々の基板を、定常波、フィルム収縮百分率、等しい線／間隔の組の解像度（res.）のようないくつかの重要な特性に関して評価した。酸に不安定な副生物の揮発性の指標であるフィルム収縮百分率は、露光前の厚さ T_1 と露光後の厚さ T_2 とを測定することにより算出した。フィルム収縮百分率は露光の前後での厚さの差異であり、式 $((T_1 - T_2) / T_1) \times 100$ によって算出される。結果を表IIに要約する。

【0078】

【表2】

表 II

実施例	合成された ポリマー	露光線量 (mJ/cm^2)	解像度 μm	定常波	フィルムの 収縮百分率
5	実施例1	15	0.175~0.200	許容可	0.60
6	実施例2	15	0.175~0.200	許容可	0.78

【0079】

結果はフォトレジスト組成物は $0.2\text{ }\mu\text{m}$ またはそれ以下の優れた解像度を良好な感度とともに有することを示す。この組成物は良好なフィルム収縮特性および定常波特性もまた有する。

【0080】

実施例5

レジストのプロフィールおよび熱的流動に対する架橋の影響

レジストのプロフィールおよび熱的流動特性に対する架橋の影響を知るために、架橋のあるそして架橋のないアセタールを含む2つのポリマー試料を合成した。両方のポリマーはほとんど等しいモル%のEHVE基とt-boc基とを含んだ。架橋のないポリマーは8000の分子量を有したが、部分的に架橋されたポリマーは約34,000の分子量を有した。2つのポリマーを実施例1および2と類似する条件下で合成したが、架橋されないポリマーの合成ではジビニルエーテルは含まれなかった。両ポリマーをやはり実施例3および4と同じ条件下で処方しそしてリトグラフィーによって処理した。レジストの露光および現像の後、SEM分析によって類似の解像度が示されたが、部分的に架橋されたポリマーのプロフィールはより垂直であった。

【0081】

加えて、部分的に架橋されたポリマーを有するレジストの熱安定性は架橋のないレジストより良好であった。このことは、両方のレジストを様々な温度で4分間ベークすることにより知った。架橋されていないポリマーのレジストのプロフィールは悪化を始め、そして120℃で垂直性が減った（より丸みを帯びた）。対照的に、部分的に架橋されたポリマーのレジストのプロフィールは130℃まで悪化を開始しなかった。熱的流動が10℃変化することはプロセスの温度ウィンドーの性能に関する顕著な改善である。

以上は本発明を例示するものであり、これを限定するものとは解されない。本発明は前記した特許請求の範囲およびこれに包含されるべき同等なものによって定義される。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US99/21087

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC(T) : C08F 04/00, 261/00, 261/02; G03C 01/72, 05/00, 05/56

US CL : 523/262, 312, 313; 430/270.1, 326

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

U.S. : 523/262, 312, 313; 430/270.1, 326

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base used, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	US 5,849,808 A (SCHACHT et al) 15 December 1998, top col. 6, example 1, cols. 9-12.	1-9, 12-14, 16-31

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	* "T" later documents published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
* "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	* "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or nonobvious in view of an inventive step when the document is taken alone
* "B" earlier documents published on or after the international filing date	* "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
* "L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	* "Z" document member of the same patent family
* "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
* "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search

13 JANUARY 2000

Date of mailing of the international search report

04 FEB 2000

Name and mailing address of the ISA/IJS
Commissioner of Patents and Trademarks
Box PCT
Washington, D.C. 20231
Facsimile No. (703) 305-3230

Authorized officer

RACHEL GORR *Rachel Gorr*
Telephone No. (703) 305-0661

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	識別記号	F I	テーマコード(参考)
// C 0 8 J 3/24	C E R	H 0 1 L 21/30	5 0 2 R
(72)発明者	ドナルド・フランク・ベリー アメリカ合衆国ロードアイランド州02911. ノースプロヴィデンス、ジョスリンストリ ート30		
(72)発明者	ジャクリン・マリー・マーシャル アメリカ合衆国ロードアイランド州02878. ティヴァートン、メイフラワーウェイ5		
(72)発明者	ティモシー・マイクル・ホルト アメリカ合衆国ロードアイランド州02909. プロヴィデンス、バレイドストリート89. フロア2		
F ターム(参考)	2H025 AA01 AA02 AB16 AB17 AD03 BE00 BE07 BG00 CC03 CC04 CC11 CC20 FA03 FA12 FA17 4F070 AA12 AA18 AA19 AA33 AA38 AB03 AC36 AC63 GA08 GB09 4J100 AB02Q AB03Q AB04Q AB07P AC00P AC00Q AD07P AL02R AL08R AM01P AM01Q AN01P BA03P BA20H BB00P BC23P BC23Q BC43R CA01 CA03 CA04 CA05 CA31 HA13 HA61 HC33 HC63 JA38		

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.